

公開特許公報

昭54—22596

⑮Int. Cl.²
H 01 B 5/16
C 09 D 5/24 //
B 23 K 1/20

識別記号

⑯日本分類
62 A 1
24(3) C 6
12 B 23

府内整理番号
6730—5E
7167—4J
7516—4E

⑰公開 昭和54年(1979)2月20日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑲導電性ペースト

長岡市開田西陣町16番地 株式会社村田製作所内

⑳特 願 昭52—87928
㉑出 願 昭52(1977)7月21日
㉒發明者 笠次徹
長岡市開田西陣町16番地 株式会社村田製作所内
同 東吉正

㉓發明者 狩野東彦
長岡市開田西陣町16番地 株式会社村田製作所内
㉔出願人 株式会社村田製作所
長岡市開田西陣町16番地

明細書

1. 発明の名称

導電性ペースト

2. 特許請求の範囲

銀粉 40～87重量%、ガラス質フリット 1～10重量%、Al、Mn、Ni、Cu、Zn、Pd、Cd、Sn、Sb、Pt、Pb、Biの各粉末の少なくとも一種 0.5～20重量%、有機ワニス 10～40重量%からなることを特徴とする導電性ペースト。

たゞし、(a) Al、Mn、Ni、Pd、Pb、Biのうち少なくとも1種

0.5～13重量%

(b) Cu、Ptのうち少なくとも1種

0.5～6重量%

(c) Zn、Cd、Sn、Sbのうち少なくとも1種

0.5～10重量%

3. 発明の詳細な説明

この発明は耐摩耗性、耐候性にすぐれ、ハンダ付け性も良好で、大きな接着強度を有する導電性

皮膜を得るための導電性ペーストに関するものである。

導電性ペーストの用途として、たとえば自動車リアファインドの歯止め用熱線ヒータがある。この熱線ヒータは従来ガラス基板上に導電性ペーストを所定パターンで塗布し、焼付けて導電性皮膜を形成し、その上に銅の電解メツキ処理、さらにその上へニッケルの電解メツキ処理をすることにより得られていた。

この場合、所望の抵抗値を得るために、導電性ペーストを希釈などの処理により、その中に含まれている銀の含有率を下げたり、印刷スクリーンのメッシュを変えることであらかじめ抵抗値を調整しておき、これをガラス基板上へスクリーン印刷により塗布したのち、約700℃のガラス強化温度で焼付けして導電性皮膜を形成し、銅、ニッケルの電解メツキ膜を付与するときに抵抗値の微調整を行う方法を探つていた。

しかし、電解メツキ処理を行うと製造工程が増え、抵抗値を微調整するための制御装置も必要に

なり、またメツキ廃液の公害処理施設の設置や管理が必要になるなど、コストアップに繋がることから、メツキ処理の不要な、いわゆるノーメツキタイプの導電性皮膜の出現が望まれていた。

この発明は上記したような要求を満足させることができると導電性皮膜を得ることを目的としたもので、

- (1) メツキ処理を行わなくても所望の抵抗値が安定して得られる。
- (2) 表面にニッケルメツキ膜を形成した導電性皮膜に劣らない耐摩耗性がある。
- (3) 表面にニッケルメツキ膜を形成した導電性皮膜に劣らない耐候性がある。
- (4) 端子のハンダ付けが容易にできる。
- (5) 端子のハンダ付け後の接着強度が強い。
- (6) 端子のハンダ付け後に基板へ与える歪が小さい。

以上(1)～(6)の特徴を有する導電性ペーストを提供せんとするものである。

上記した特徴を得るためにこの発明の要旨とす

るところは、

銀粉 4.0～8.7重量%、ガラス質フリット 1～1.0重量%、Al、Mn、Ni、Cu、Zn、Pd、Cd、Sn、Sb、Pt、Pb、Biの各粉末の少なくとも一種 0.5～2.0重量%、有機ワニス 1.0～4.0重量%からなることを特徴とするものである、

ただし、(a) Al、Mn、Ni、Pd、Pb、Biのうち少なくとも1種

0.5～1.3重量%

(b) Cu、Ptのうち少なくとも1種

0.5～6重量%

(c) Zn、Cd、Sn、Sbのうち少なくとも1種

0.5～1.0重量%

この導電性ペーストにより得られる導電性被膜の抵抗値は、たとえば幅 0.3 mm、長さ 300 mm、焼付け後の膜厚 1.0 μにおいて 1.5～3.0 Ωの範囲である。

またこの導電性ペーストにおいて、銀は所望の抵抗値、焼付け条件を得るためのもので、平均粒

径 1.0 μ以下の粉末を用いる。焼付け温度が比較的低い場合には平均粒径 2 μ以下の方が焼結が速くなる。銀は金属銀のほか酸化銀粉末も良好な導電性皮膜が得られる。ペースト中の銀の含有量は所望の抵抗値を得、ハンダ付け性を維持するため 4.0～8.7重量%の範囲にあることが必要である。

ガラス質フリットは導電性皮膜と基板との接着強度を高め、ハンダ付け性を良好にするためのものであり、たとえば硼硅酸鉛、硼硅酸ビスマスなどの硼硅酸系ガラス、硼硅亞鉛系ガラス、硼フッ素酸鉛系ガラスなどがあり、平均粒度は 5 μ以下であるのが望ましく、その軟化温度は 400～550 °C のものが望ましい。

第1表は上記したガラス質フリットの組成例を示したものである。

第1表
組成

ガラス質 フリット	組成 (重量%)							16.0
	Pbo	B2O3	SiO2	B2O3	Al2O3	CdO	Zn	
A	75.0	—	7.0	1.5.0	—	—	—	1.0
B	—	—	65.0	5.0	—	—	—	2.0
C	—	—	43.0	6.0	—	—	—	1.0
D	—	—	—	—	—	—	—	4.0
E	—	—	—	—	—	—	—	1.0
F	—	—	—	—	—	—	—	5.0
G	—	—	—	—	—	—	—	45.0
H	—	—	—	—	—	—	—	1.0
I	—	—	—	—	—	—	—	1.0
J	—	—	—	—	—	—	—	39.0

第1表中Dのものは還元雰囲気焼成用に適したガラス質フリットである。

ガラス質フリットを1～10重量%に限定したのは、1重量%未満では実用に適した最低の接着強度(10 Kg/cm^2)が得られず、10重量%を越えると良好なハンダ付け性が得られなくなるからである。

Al、Mn、Ni、Cu、Zn、Pd、Cd、Sn、Sb、Pt、Pb、Biの各粉末のうち、Al、Mn、Ni、Pd、Pb、Biは所望の抵抗値を安定して得るために、抵抗調整剤の役割を果たす。以下Al、Mn、Ni、Pd、Pb、Biを抵抗調整剤として略称する。この抵抗調整剤の少なくとも1種を0.5～1.3重量%としたのは、0.5重量%未満では添加効果がなく、1.3重量%を越えると所望の抵抗値、具体的には 3Ω 以内の抵抗値が得られなくなり、かつ銀の脆弱化が著しくなるからである。抵抗調整剤のうちNi、Pb、Biは酸化雰囲気中の焼付けに適しており、またAl、Pdは中性(窒素)雰囲気中の焼付けに適しており、さらにMnは還元雰

囲気中の焼付けに適している。もしAl、Pd、Mn、を酸化雰囲気中で焼付けしたいならば、これら金属粉末の表面を酸化されない金属、たとえば銀などで被覆処理すればよい。

Cu、Ptは従来ニッケル電解メッキ膜で達成していた耐摩耗性を得るためのもので、耐摩耗性強化剤の役割を果たす。以下Cu、Ptを耐摩耗性強化剤として略称する。この耐摩耗性強化剤の少なくとも1種を0.5～1.0重量%としたのは、0.5重量%未満ではその効果がなくなり、1.0重量%を越えると銀が脆弱になり、導電性被膜の層内剥離が生じるようになるためである。なお、Cuは窒素雰囲気中で焼付けることを要するが、抵抗調整剤について説明したように、酸化されない金属で表面を被覆処理すれば酸化雰囲気中で焼付けすることができる。

Zn、Cd、Sn、Sbは焼付けしたのちのメッキ処理を不要とするもので、導電性ペースト中もつとも重要な部分であり、耐候性強化剤としての役割を果たす。以下Zn、Cd、Sn、Sbを耐候性強化剤

として略称する。

耐候性強化剤は銀の変色による抵抗値上昇で生じる異常発熱を防止するもので、この耐候性強化剤を用いることにより、従来この現象を防止していたニッケルの電解メッキ処理が不要となる。

この耐候性強化剤の少なくとも1種を0.5～1.0重量%としたのは、0.5重量%未満では耐候性のある導電性皮膜が得られず、1.0重量%を越えると銀が脆弱になり、その都合が著しくなるからである。

抵抗調整剤、耐摩耗性強化剤および耐候性強化剤の総量を0.5～2.0重量%としたのは、0.5重量%未満では各種成分が有する特性が得られず、2.0重量%を越えると導電性皮膜の層内剥離が生じ、良好なハンダ付け性が維持できないためである。

Al、Pd、MnあるいはCuについて酸化雰囲気中で焼付けするため、その例として金属粉末の表面を銀で被覆する旨説明したが、そのほかのNi、Zn、Cd、Sn、Sb、Pt、Pb、Biについて銀の

表面処理を施すことによって次のような効果が現われる。つまり、銀粉とのなじみが良くなり、銀の焼結密度を緻密にし、接着強度が強固になる。

上記した各固形成分は有機ワニスに分散懸濁されてペースト状にされ、塗布、印刷などの手段で基板に付与されたのち焼付けられて導電性皮膜となる。固形成分を有機ワニスと混合してペースト状にする場合、有機ワニスの含有量は付与する方法や有機ワニスの種類に応じて変えることができるが、その範囲は1.0～4.0重量%の範囲が望ましい。これは1.0重量%未満では固形成分の含有率が高すぎてペースト状にするのが難しく、4.0重量%を越えると導電性皮膜の膜厚が5μ以下になり、耐摩耗性がなくなつて寿命が短かくなる。

有機ワニスの例としては、エチルセルロース樹脂をテルピネオールやセルソルブに溶解させたものがあるが、これはスクリーン印刷に適したものである。

なお、上記したほか有機白金、有機ロジウム、有機金、有機銀などの有機貴金属コロイドを0.5

～5.0重量%添加含有させればさらに焼結を促進させることができる。この組成範囲以外、つまり0.0重量%未満ではその添加効果がなく、5.0重量%を越えると焼付けられた導電性被膜がもろくなり、層内剥離を生じさせてしまう。

以下この発明を実施例に従つて説明する。

実施例

銀、ガラス質フリット、抵抗調整剤、耐摩耗性強化剤、耐候性強化剤、および有機ワニスの各原料を第2表に示す組成比率になるように混合してペーストを作成した。このペーストをガラス基板に印刷、塗布し、次いで700℃の温度にて3分間焼付けして急冷した。

ガラス質フリットは第1表に示した組成のものを用いた。

試 料 番 号	組 成 (重量 %)					
	銀 粉	ガラス質 フリット	抵 調 整 剤	抗 剤	耐 摩 耗 性 強 化 剤	耐 候 性 強 化 剤
1※	37	B=8	Aℓ=5	—	—	Zn=11 39
2※	42	D=0.5	Mn=0.2 Ni=0.2	Cu=7	—	Sn=1 1
3	45	C=7	Pd=6	—	—	Sn=5 37
4	59	B=5	—	Pt=6	Cd=10	20
5※	60	E=5	Aℓ=3 Ni=3 Bi=9	Cu=5	Sn=5	10
6	66	D=2	Bi=1	Cu=1.5 Pt=1.5	Sb=5	23
7	72	C=2	Ni=1	—	Zn=2 Sb=3	20
8※	76.5	A=1.2	—	Pt=0.2	Sb=0.2	11.1
9	78.5	E=1	—	—	Sn=0.5	20
10※	79	C=1	—	—	—	20
11	80.5	B=4	Pb=4	—	Cd=0.5	11
12	86.5	A=1	—	—	Sn=0.5	12
13※	90	A=1.5	Ni=1	—	—	7.5

上記したように得られた導電性皮膜の抵抗値、ハンダ付け性、接着強度、耐摩耗性および耐候性を測定し、その結果を第3表に示した。

各特性の測定は次の条件により行つた。

抵抗値： 0.3 mm(幅) × 300 mm(長さ) のパルスで測定した。

ハンダ付け性： 「優」—導電性皮膜にハンダが100%付着し、ハンダ濡れ性がよい。

「良」—導電性皮膜にハンダが80%付着した。

「可」—導電性皮膜をスチールウールで軽く研磨するとハンダが100%付着する。

「不可」—ハンダが全く付着しない。

接着強度： 2 mm × 2 mmの面積の導電性皮膜にL字型ハンダ引歯鋼線をハンダ付けしたのち引張試験した値。実用的には $1\text{kg}/4\text{mm}^2$ 以上の接着強度が

必要である。

耐摩耗性： ガラス基板上に0.8 mm幅の導電性皮膜のラインを焼付けし、Taborの摩耗試験機 Abraser Model 503にて摩耗試験を行い、ラインの摩耗による導電不良が生じたときの回転数にて判断した。

「優」—200回転以上

「良」—150～200回転

「可」—100～150回転

「不可」—100回転未満

耐候性： ガラス基板上に0.8 mm幅の導電性皮膜のラインを焼付けし、大気中30日間放置したのちの抵抗値変化を測定した。

「優」—5%未満

「良」—10%未満

「可」—20%未満

「不可」—20%以上



特開昭54-22596(5)

上記した実施例から明らかなようにこの発明によれば、表面にニツケルメツキ膜を形成しなくても十分に耐摩耗性、耐候性を有し、またハンダ付け性もよく、さらに端子の接着強度も実用上十分な値が得られているなど、すぐれた特性を有するものである。

特許出願人

株式会社 村田製作所

第 3 表

試料番号	抵抗値 (Ω)	ハンダ付け性	接着強度 (kg/4mm ²)	耐摩耗性	耐候性
1※	21.7	可	0.7	不可	優
2※	7.8	優	0.5	不可(剥離)	可
3	26.0	良	3.2	可	優
4	10.3	優	4.5	優	優
5※	32.9	不可	—	不可(剥離)	優
6	5.5	優	5.2	優	優
7	3.7	優	3.9	良	優
8※	3.3	不可	—	不可	不可
9	2.1	優	3.0	可	良
10※	2.0	優	3.9	不可	不可
11	4.2	可	4.4	良	優
12	1.5	優	2.8	可	可
13※	ペーストにならず塗布不可能				

なお、第2表、第3表中※印を付したものはこの発明範囲外のものであり、それ以外はすべてこの発明範囲内のものである。

Translation of Table 2

		Composition (Weight %)					
Sample #		Ag powder	Glass frit	Resistance adjuster	Anti-abrasion enhancement agent	Anti-weatherability enhancement agent	Organic varnish
1	*	37	B=8	Al=5		Zn=11	39
2	*	42	D=0.5	Mn=0.2/Ni=0.2	Cu=7		50.1
3		45	C=7	Pd=6		Sn=5	37
4		59	B=5		Pt=6	Cd=10	20
5	*	60	E=5	Al=3/Ni=3/Bi=9	Cu=5	Sn=5	10
6		66	D=2	Bi=1	Cu=1.5/Pt=1.5	Sb=5	23
7		72	C=2	Ni=1		Zn=2/Sb=3	20
8	*	76.5	A=12		Pt=0.2	Sb=0.2	11.1
9		78.5	E=1			Sn=0.5	20
10	*	79	C=1				20
11		80.5	B=4	Pb=4		Cd=0.5	11
12		86.5	A=12			Sn=0.5	12
13	*	90	A=1.5	Ni=1			7.5